Zur Kenntnis des Phenacylhydrazins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Karlhugo Küspert

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1930.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

30:113

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. M. Busch.

Dekan: Professor Dr. Pummerer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

	Seite
I. Theoretischer Teil	5
Hydrazone 1. Reaktion der Hydrazingruppe	5
2. Reaktion der Carbonylgruppe	7
Ringschlüsse	10
Spaltungen der Triazine	12
Zusammenfassung	18
II. Praktischer Teil	19
Hydrazone	
Benzalphenacylhydrazon	19
Phenylhydrazon desselben	20
Salzsaures Phenacylhydrazin-semicarbazon	23
Salze des Phenacylhydrazinphenylhydrazons	22/23
Triazine	
1-Amino-2-oxo-5-phenyl-triazin	24
1-Benzalamino-2-oxo-5-phenyl-triazin	25
1- „ 2,5-diphenyl-3-carbaminotriazin	25
1- „ 2.3.5-triphenyl-triazin	26
1- „ 2-dimethyl-3,5-diphenyl-triazin	27
1- „ 2-methyl-2.3.5-triphenyltriazin	27
1- „ 3,5-diphenyl-triazin	28
1- „ 2-methyl-3,5-diphenyl-triazin	28
1- „ 2-oxo-3,5-diphenyl-triazin	29
3,5-Diphenyl-1-amino-triazin	29
3,5-Diphenyl-tetrahydro-triazin	30u.32
3,5-Diphenyl-dihydro-triazin	31
2.3.5-Triphenyl-dihydro-triazin	33

I.
Theoretischer Teil.

Phenacylhydrazin $C_6H_5CO \cdot CH_2NH \cdot NH_2$ sowie das p-Brom- und m-Nitro-phenacylhydrazin wurden bereits vor mehreren Jahren dargestellt[1]). Zum näheren Studium dieser Hydrazinoketone wurde damals, seiner größeren Haltbarkeit wegen, das p-Bromphenacylhydrazin bevorzugt. Nachdem ich jedoch gefunden hatte, daß das Phenacylhydrazin selbst, sofern man dafür Sorge trägt, daß es bei der Darstellung gleich in möglichst reinem Zustand anfällt, gut getrocknet, ziemlich haltbar ist und sich im Eisschrank sogar wochenlang aufbewahren läßt, habe ich zunächst die einfachsten Hydrazone dargestellt, die dann als Ausgangsmaterial für die Gewinnung und Untersuchung der Triazine dienten.

Hydrazone.

1. Reaktion der Hydrazingruppe.

In der angeführten Veröffentlichung von Busch und Foerst[1]) wurde berichtet von der Darstellung der o- und m-Nitrobenzal und o-Oxybenzalderivate des Phenacylhydrazins. Seiner Zeit war es aber nicht gelungen das einfache Benzalderivat

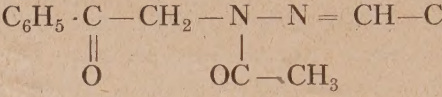
$$C_6H_5 — CO — CH_2 — NH — N = CH — C_6H_5$$

in kristallisierter Form zu fassen. Nach der im Teil II angegebenen Arbeitsweise hingegen konnte die Verbindung ohne Mühe in einer Ausbeute von 80—90% erhalten werden. In essigsaurer Lösung tritt die Kondensation schon bei Zimmertemperatur leicht ein. Es ist darum nicht nötig und auch nicht ratsam die Reaktion in der Wärme vor sich gehen zu lassen, da dann die Zersetzung des Hydrazins

1) Busch u. Foerst, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 119, S. 287 ff.

(s. S. 16/17) rascher vor sich geht, als die Bildung des Hydrazons. Auch Benzoesäure scheint die Kondensation katalytisch zu beschleunigen. Jedenfalls reagiert benzoesäurehaltiger Aldehyd auch ohne Eisessigzusatz, liefert aber schlechtere Ausbeuten.

Mit Acetanhydrid läßt sich das in schönen weißen Nädelchen kristallisierende Acetylderivat erhalten:



Leider gelang es nicht Hydrazone von aliphatischen Aldehyden oder Ketonen zu erhalten. Aus den bei der Kondensation mit Formaldehyd, Acetaldehyd oder Aceton anfallenden braunen Ölen konnten Kristalle nicht isoliert werden.

Auch vom Traubenzucker konnte kein ensprechendes Derivat erhalten werden. Die Zucker reagieren mit Hydrazinen[2]) ohnedies relativ träge (die Reaktionszeiten zählen in der Siedehitze schon nach Minuten). Die Zersetzung des Phenacylhydrazins (s. S. 16/17) geht aber anscheinend rascher vor sich als die Reaktion mit dem Zucker (die Glukose wurde bei Zimmertemperatur in wässeriger Lösung zur alkoholischen Suspension des Hydrazins gegeben). **H-Ionen,** die ja bei Reaktionen zwischen Aldehyden und Hydrazinen beschleunigend wirken, **verursachen jedenfalls auch** eine **raschere Umwandlung des Phenacylhydrazins.** So zeigte ein Versuch, daß dieses Ketohydrazin, für sich allein in Alkohol suspendiert, nach Zugabe von wenig Eisessig bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten vollständig verändert war. Noch weniger verträgt Phenacylhydrazin zur Beschleunigung der Reaktion mit einem Aldehyd das Erwärmen (s. S. 5). Es wird darum vielleicht die Möglichkeit gar nicht gegeben sein, auf diesem Wege Phenacylhydrazone oder Osazone der Zucker zu erhalten.

Bei einer das gleiche Ziel verfolgenden, abgeänderten Arbeitsweise wurde eine neue Umwandlung

2) E. Fischer, B. 17/579.

des Phenacylhydrazins entdeckt. Bei einem Versuch das Acetat des Hydrazins in wässriger Lösung bei einem Überschuß an Essigsäure mit Glukose zur Reaktion zu bringen, fiel nach einiger Zeit ein Niederschlag aus, der, wie sich zeigte, auch ohne die Anwesenheit des Zuckers entstand. Die Analyse, die Unfähigkeit mit Benzaldehyd zu reagieren und die leichte Oxydierbarkeit sprechen für ein sym. Diphenacylhydrazin:

$$C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}NH{-}NH{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5$$

Weitere Untersuchungen darüber folgen noch.

2. Reaktion der Carbonylgruppe.

Die oben erwähnte Benzalverbindung des Phenacylhydrazins reagiert als Keton noch mit Phenylhydrazin unter Bildung des entsprechenden Phenylhydrazons:[3])

$$C_6H_5{-}C(=N{-}NH{-}C_6H_5){-}CH_2{-}NH{-}N=CH{-}C_6H_5$$

Jedoch sind die Ausbeuten mangelhaft, ca. 50%. Die Ursache dafür ist eine spaltende Wirkung des Phenylhydrazins, deren Beobachtung später noch von Nutzen sein sollte (s. S. 12). In der Mutterlauge des eben genannten Dihydrazons wurde nämlich noch Benzalphenylhydrazon vorgefunden, dessen Bildung sich folgendermaßen erklärt.

$$C_6H_5 - C(=O)(N \cdot NH \cdot C_6H_5) - CH_2 \cdot NH - N = CH \cdot C_6H_5 + H_2N - NH \cdot C_6H_5$$

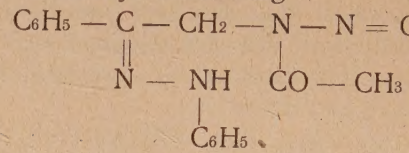
$$= C_6H_5 - C(=O)(N \cdot NH \cdot C_6H_5) - CH_2 - NH - NH_2 + CH - C_6H_5 \,\|\, N - NH \cdot C_6H_5$$

Es müßte also Phenacylhydrazin bezw. dessen Phenylhydrazon gebildet werden. Diese sind aber unter

3) Busch u. Foerst, l. c. S. 289/90.

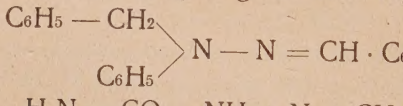
den gegebenen Reaktionsbedingungen, erhöhte Temperatur und Anwesenheit von H-Ionen, nicht beständig.

Aus dem Dihydrazon und Acetanhydrid erhält man eine Acetylverbindung:



deren Konstitution dadurch sichergestellt ist, daß sie auch aus dem Acetylderivat des Benzalphenylhydrazons mit Phenylhydrazin zu erhalten ist.

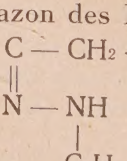
Ausschließlich im Sinn obiger Gleichung verlaufen die Reaktionen zwischen Benzalphenylhydrazon und Semicarbazid bezw. Benzylphenylhydrazin. Man muß dabei alkoholische Salzsäure anwenden, oder die salzsauren Salze der Hydrazine nehmen, da Essigsäure keinerlei Reaktion auszulösen vermag. Es entstehen statt der gewünschten Dihydrazone nur die Benzalverbindungen genannter Hydrazine:



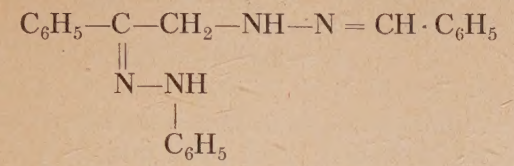
(Bei Verwendung von salzsaurem Semicarbazid bildet sich ein sehr leicht hydrolysierbares salzsaures Benzalsemicarbazon Smp. 206° zers., welches bisher in der Literatur nicht erwähnt ist, das man aber leicht aus Benzalsemicarbazon durch Übergießen mit 12%iger ätherischer Salzsäure erhält.)

Mit Hydrazinhydrat konnten weder aus Phenacylhydrazin selbst, noch aus seiner Benzalverbindung definierte Produkte erhalten werden.

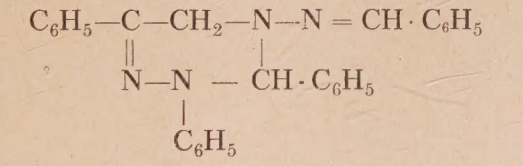
Das Phenylhydrazon des Phenacylhydrazins:



ist, wie Busch und Foerst l. c. schon feststellten, rein und kristallin nicht zu erhalten, sondern nur als Öl. Auch neuerdings angestellte Versuche, das aus dem Acetat oder Oxalat (s. u.) erhaltene nur ganz schwach gelbliche Öl zur Kristallisation zu bringen, blieben erfolglos. Jedoch liegt zweifellos das Phenylhydrazon des Phenacylhydrazins vor, wie die Reaktion mit Benzaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung beweist, die zum oben erwähnten Phenylhydrazon des Benzalphencylhydrazons:

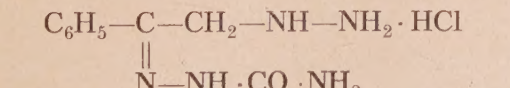


führt. Außerdem konnten, wie schon vorweggenommen, Salze jenes Hydrazinohydrazons erhalten werden, die mit Benzaldehyd ebenfalls das Dihydrazon liefern, wodurch auch ihre Natur sichergestellt ist. Das Acetat enthält der Analyse nach 2 Moleküle Essigsäure. Es ist fast ebenso unbeständig wie Phenacylhydrazin. Das beständigere Oxalat wurde in analysenreinem Zustand nicht erhalten. Es vermag ohne weiteres auch mit 2 Mol Aldehyd zu reagieren (im Gegensatz zum Acetat). Man erhält ein N-Benzalaminotriazin:



wovon später noch (S. 11) die Rede sein wird.

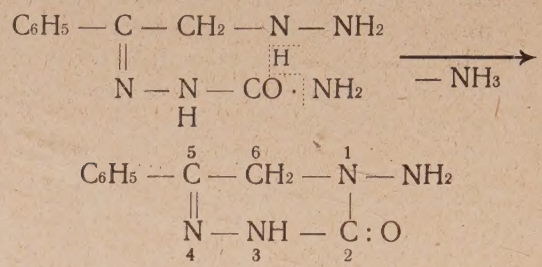
Aus salzsaurem Semicarbazid und Phenacylhydrazin bekommt man in glatter Reaktion und guter Ausbeute das salzsaure Semicarbazon des Phenacylhydrazins:



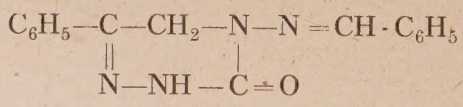
das sehr zu

Ringschlüssen

neigt. Versucht man daraus mit Lauge oder Ammoniak die Base frei zu machen, so entsteht unter Ammoniakentwicklung folgender Ring:

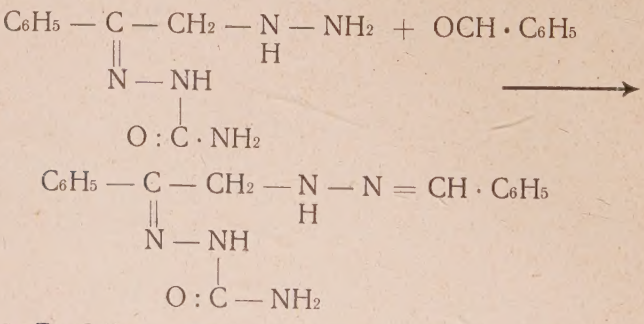


ein 1-Amino-2 oxo-5-phenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin mit ausgesprochenem Hydrazincharakter: Es reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung des entsprechenden Hydrazons:



ist stark basisch und gibt mit überschüssiger salpetriger Säure ein Nitrosamin.

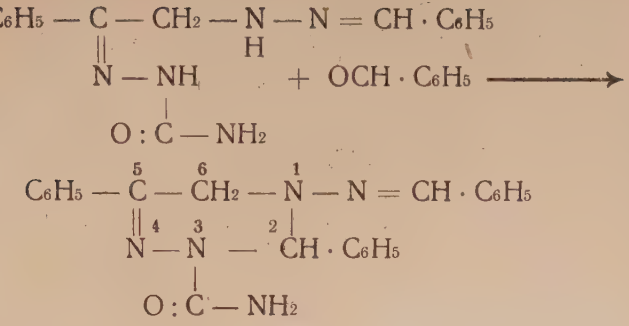
Mit Benzaldehyd entsteht aus dem salzsauren Semicarbazon, gleichgültig, wieviel man von jenem verwendet, über eine Zwischenstufe (1), immer ein Triazin (2):

1. 

Die Reaktion schreitet aber sofort weiter:[4])

4) s. auch Busch u. Foerst, l.c. 290 u. 300/1.

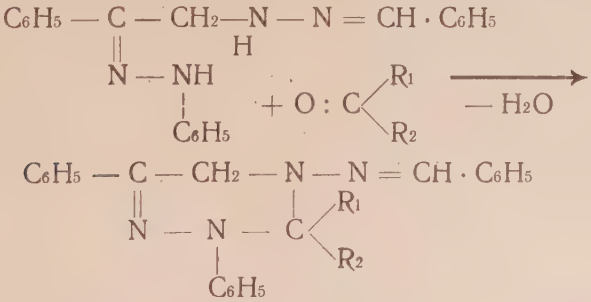
2.



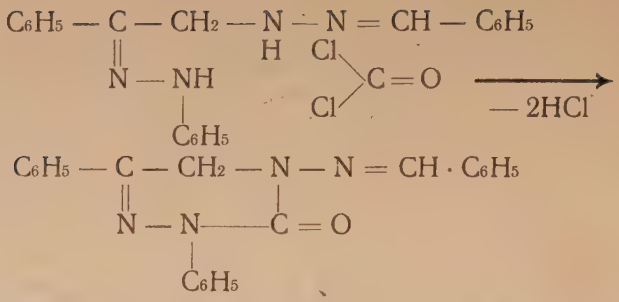
Man erhält ein 1-Benzalamino-2.5-diphenyl-3-carbamino-tetrahydro-1.3.4-triazin.

Bei dem Phenylhydrazon des Phenacylhydrazins und seinen Salzen (S. 9) konnte das Produkt der ersten Reaktionsstufe, das Dihydrazon, gefaßt werden.

Dieses Dihydrazon, das Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazons, ist noch in der Lage unter der katalytischen Wirkung von HCl mit Aldehyden und Ketonen weiter zu reagieren. Auch das p_H der Oxalsäure reicht, wie ich feststellen konnte, hin, diese Kondensation zu bewirken, nicht aber das der Essigsäure. Mit dem Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazons wurden aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone, wie Benzaldehyd, Acetophenon, Aceton, Formaldehyd und Acetaldehyd zur Reaktion gebracht. Die Reaktion vollzieht sich nach der allgemeinen Gleichung:



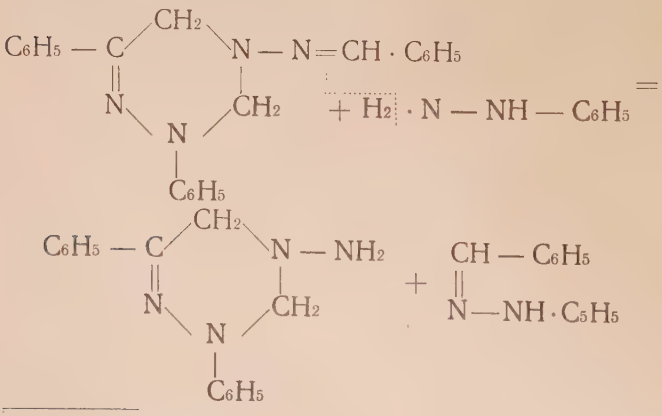
wobei R_1 und R_2 Radikale oder Wasserstoffe bedeuten. Mit Phosgen erfolgt HCl-Abspaltung:



unter Bildung von 1-Benzalamino-2-oxo-3.5-diphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin.

Spaltungen der Triazine.

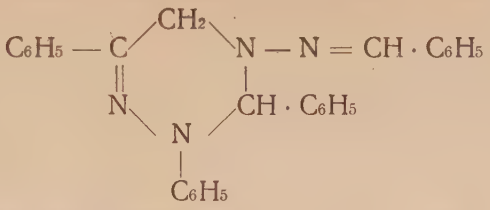
Es war nun von Interesse aus obigen N-Benzalaminotriazinen die freien Amine, die N-Aminotriazine, zu erhalten. Der für die Spaltung von Hydrazonen in Hydrazin und Aledehyd fast immer gangbare Weg der Hydrolyse mit Säuren führt hier, wie später noch begründet werden wird, nicht zum Ziel, da dabei noch eine Abspaltung von Ammoniak vor sich geht (s. S. 14 15). Die Erfahrung, von der auf Seite 7 die Rede war, daß Phenylhydrazin aus einem Hydrazon Benzaldehyd abspaltete, konnte nun nutzbringend angewendet werden. (Auch Schiffsche Basen können mit dem gleichen Agens zerlegt werden, wie Bamberger, Buesdorf und Sand[5]) entdeckten.)



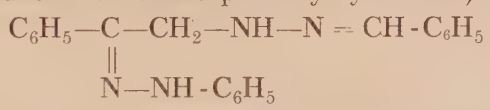
5) Ber. 31, 1521.

Die so erhaltene Verbindung ein 1-Amino-3.5-Diphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin teilt mit Hydrazinen die bekannten Eigenschaften unter exothermer Reaktion mit Aldehyd zu reagieren, mit einem Mol salpetriger Säure die Aminogruppe abzuspalten und mit einem zweiten Mol ein Nitrosamin zu liefern, das durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das N-Aminotriazin zurückbildet; Salze mit Mineralsäuren waren aber nicht zu erhalten (s. u.). Die Lösung in kalter Essigsäure läßt die deutlich ausgeprägte Basizität erkennen: Bei starkem Verdünnen mit Wasser tritt nur schwache Hydrolyse ein.

Die Spaltung mit Phenylhydrazin, das „Umhydrazonisieren", gelingt nicht in allen Fällen in der gewünschten Weise. Aus dem Benzalaminotriazin, dessen Ring durch Benzaldehyd geschlossen wurde

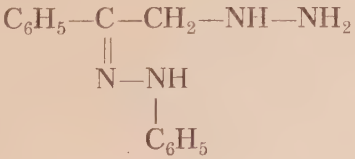


entstand merkwürdigerweise das Dihydrazon (Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazons) zurück:



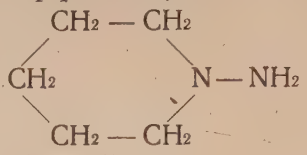
Das mit Phosgen dargestellte Triazin trat mit Phenylhydrazin überhaupt nicht in Reaktion. Ich nehme an, daß die Bildungswärme des Benzalphenylhydrazons, das als Nebenprodukt auftreten müßte, kleiner ist als die der N-Benzalaminoverbindung und darum keine Reaktion zustande kommt.

Aus dem Seite 8 9 erwähnten Phenylhydrazon des Phenacylhydrazins

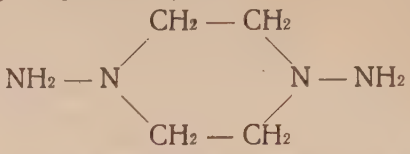


gelingt es nicht mit nur einem Aldehyd ein N-Aminotriazin darzustellen, da die NH_2-Gruppe vor den beiden NH-Gruppen reagiert.

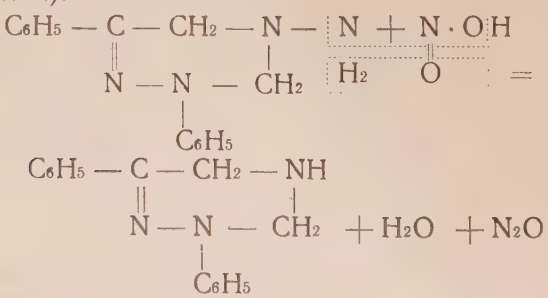
Im Gegensatz zu anderen sekundären as-Hydrazinen, bei welchen ein Stickstoff in einem Ring steht, wie N-Aminopiperidin[6])



und Piperacyldihydrazin[7])



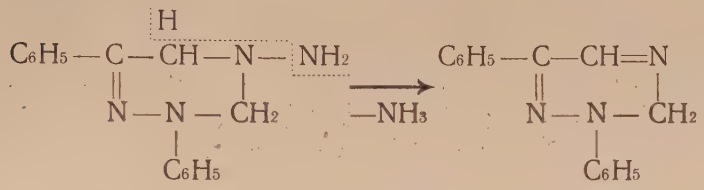
die sehr beständig sind und Salze bilden, liegt hier ein Molekül vor, das, wie schon angedeutet, gegen Salzsäure empfindlich ist. Diese spaltet leicht NH_3 ab, ein Verhalten, das an keinem anderen Hydrazin je beobachtet wurde. Es resultiert ein stark rot gefärbtes Salz, welches durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten wird. Die zugehörige Base ist gelb. Die Verbindung nimmt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unter Bildung einer ziemlich starken farblosen Base zwei Atome auf. Die letztgenannte Base kann auch aus dem N-Aminotriazin mit 1 Mol salpetriger Säure erhalten werden (s. u.).



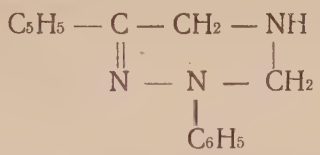
6) L. Knorr, Ann. 221, 299.

7) Schmidt u. Wichmann, B. 24. 3245.

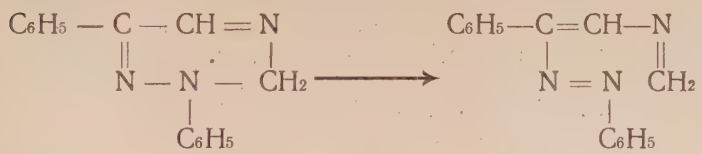
Demnach darf angenommen werden, daß in der gelben Base der Triazinring noch vorhanden ist. Ihre Entstehung kann sich folgendermaßen vollziehen:



Durch Reduktion entsteht sodann:



Auffällig ist die intensive Färbung, jedoch ist diese Erscheinung an Dihydro-triazinen[8]), -pyrazinen[9]) und -chinoxalinen[10]) schon beobachtet worden. Zu ihrer Erklärung erscheint darum die Annahme der Umlagerung zu einer Azoverbindung[11])



nicht notwendig.

Seite 12 wurde bereits darauf hingewiesen, daß aus dem N-Benzalaminotriazinen durch Säurespaltung die N-Aminotriazine nicht zu erhalten sind. Jene werden von 12%iger alkoholischer Salzsäure, sowie von Eisessig beim Erwärmen, mit einer präch-

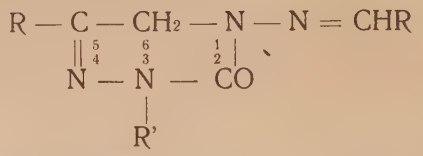
8) Harries, B. 28/1229, Wolff u. Lindenhayn, B. 36/4128, Biltz u. Arnd, B. 35/346.

9) Mayer-Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, 2. Bd., 3. Teil 1370 ff.

10) O. Fischer u. M. Busch, B. 24/719; 1870; 2679.

11) Wieland, „Die Hydrazine", Stuttgart 1913, S. 122u. 130 ff.

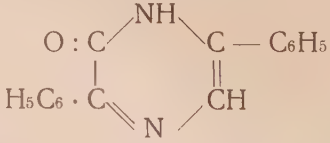
tig tiefroten Farbe aufgenommen. Dabei wird zunächst Benzaldehyd, darauf Ammoniak abgespalten. Da auch die in der 2-Stellung doppelt substituierten Triazine diese Reaktion geben, muß angenommen werden, daß die NH_2-Gruppe mit einem Wasserstoffatom der 6-Stellung als Ammoniak austritt. Eine Ausnahme machen die oben erwähnten 2-oxotriazine



Sie geben zwar den Aldehyd ab, liefern aber keine entsprechend gefärbten Verbindungen.

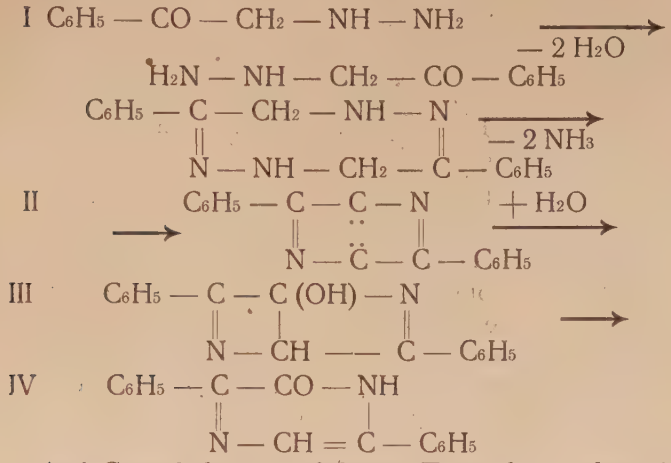
Auch mit wässrigen Mineralsäuren ist in allen Fällen die Hydrolyse durchführbar, aber man bekommt im allgemeinen die roten Salze nicht zu fassen, — (mit Ausnahme der entsprechenden Verbindung aus dem mit Formaldehyd geschlossenen N-Benzalaminotriazin wie im praktischen Teil beschrieben werden wird; die Ausbeuten sind dabei schlecht) — diese Verbindungen spalten nämlich mit jenen Säuren noch leicht den zweiten Aldehyd ab. Aus den bei der Spaltung mit wässrigen Mineralsäuren resultierenden Schmieren konnten weitere Verbindungen nicht mehr isoliert werden.

Die Tatsache, daß die N-Aminotriazine unter der Einwirkung von Säuren leicht Ammoniak verlieren (S. 14), läßt die bei Busch und Foerst l.c. diskutierte Umsetzung des Phenacylhydrazins zu 2,5-Diphenyl-3-oxo-3.4-dihydropyrazin



in einem anderen Lichte erscheinen. Angesichts der weiteren Tatsache, daß Phenacylhydrazin mit Acetophenon nicht reagiert, daß ich vielmehr dabei die gleiche Erfahrung machte, wie bei dem mißglückten

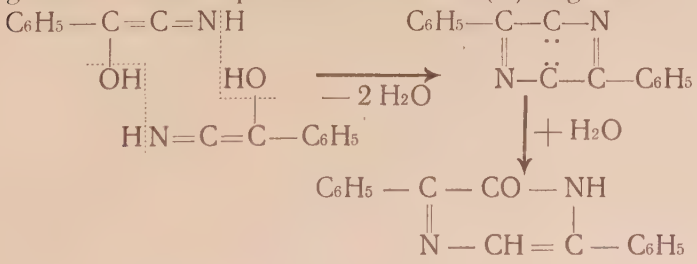
Versuch der Darstellung des Phenacylglukosazons (S. 6), kann angenommen werden, daß eine Hydrazonbildung zwischen zwei Molekülen Phenacylhydrazin sich ebenfalls nur schwer vollzieht. Man war nämlich seinerzeit zu der Ansicht gekommen, daß die Reaktion sich folgendermaßen vollziehen würde:



Auf Grund der angeführten Tatsachen nehme ich nun an, daß das Phenacylhydrazin, ebenso wie das N-Aminotriazin, zunächst NH_3 verliert und in das Imid des Phenylglyoxals übergeht. Ein derartig eingeleiteter Reaktionsverlauf wurde seinerzeit als sehr unwahrscheinlich angesehen, da bisher eine diesbezügliche Analogie in der Gruppe der Hydrazine fehlte:

$C_6H_5—CO—CH_2—NH—NH_2 \rightarrow C_6H_5—CO—CH=NH$

2 Moleküle dieses Imids würden nun, nach Umlagerung in die Enolform, unter Wasseraustritt das gleiche Zwischenprodukt wie oben (II) ergeben:



Die Synthesen dieses Pyrazins aus Dibromacetophenon[12]) $C_6H_5—CO—CHBr_2$ oder Phenylglyoxal[13]) $C_6H_5CO—CHO$ und Ammoniak kann man sich ebenfalls über das Imid des Phenylglyoxals verlaufend denken.

Zusammenfassung.

Das wesentliche Ergebnis der Arbeit ist also folgendes:

1. Die Darstellung der einfachsten Hydrazone des Phenacylhydrazins bezw. deren Salze, sowie des einfachsten Dihydrazons.
2. Die Darstellung neuer einfacherer Triazine aus diesem Dihydrazon durch Ringschlüsse mit Aldehyden und Ketonen (mit letzteren waren derartige Kondensationen an Phenacylhydrazinderivaten noch nicht gelungen), ferner mit Phosgen und endlich durch Ammoniakabspaltung aus dem Semicarbazon, wobei ein N-Aminotriazin entsteht.
3. Spaltung der Triazine:
   a) In alkalischem Medium mit Phenylhydrazin; dabei resultiert ein N-Aminotriazin.
   b) In saurem Medium; hier tritt Spaltung des Hydrazinrestes ein (es wird Ammoniak abgespalten), und man erhält gefärbte Dihydrotriazine.
4. Ein Rückschluß aus diesem Verhalten auf den Mechanismus der Umwandlung des Phenacylhydrazins zu 2,5-Diphenyl-3-oxo-3.4-dihydropyrazin.

---

12) Engler und Hassenkamp, B. 18/2243.

13) Müller und v. Pechmann, B. 22/2559. Pinner, B. 35/4131 ff.

II.
Praktischer Teil.

Das für die Ausführung der folgenden Versuche benötigte Phenacylhydrazin wurde nach der von Busch und Foerst[1]) angegebenen Methode gewonnen; dazu sei bemerkt, daß die Größe der Ausbeuten sehr von der Qualität des Hydrazinhydrates abhängig ist. Die besten Resultate erzielt man mit möglichst wasserfreiem Hydrazinhydrat.

Es wurde die Erfahrung gemacht, daß Phenacylhydrazin bei weitem nicht so unbeständig ist, als die ersten Bearbeiter glaubten. In völlig trockenem Zustand ist es bei 15° mehrere Stunden ohne wesentliche Veränderung haltbar. Gemessen an der Ausbeute der Benzalverbindung (s. S. 5 u. 19) zersetzten sich in zwei Tagen bei angegebener Temperatur nur 10% des Hydrazins. Im Eisschrank aufbewahrt, war der gleiche Grad der Zersetzung erst nach 3 Wochen erreicht. Vor Licht geschützt hält es sich im Winter bei etwa — 10° viele Wochen ohne daß seine weiße Farbe in die bei der Zersetzung auftretende gelbliche übergeht. Im Licht tritt die Verfärbung an der Oberfläche auch bei dieser Temperatur ein. Die Anwesenheit von Lösungsmitteln, insbesondere von Alkohol, begünstigt ebenfalls die Veränderung. Bei — 10° zersetzt sich eine alkoholische Suspension des Hydrazins über Nacht.

Hydrazone.

Benzal-phenacyl-hydrazon.

$$C_6H_5—CO—CH_2—NH—N = CH\text{-}C_6H_5$$

1 g reines Phenacylhydrazin wird in 8 ccm Alkohol suspendiert. Nun fügt man unter gutem Durchschütteln 0,75 g reinen Benzaldehyd (15 Tropfen) hinzu. Zur Beschleunigung der Kondensation versetzt man noch mit 1 Tropfen Eisessig,

1) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 119, S. 290.

worauf unter schwacher Selbsterwärmung und Rotfärbung rasch Lösung des Hydrazins und sofort darauf Abscheidung des Reaktionsproduktes erfolgt. Man läßt 1/2 Stunde stehen, saugt ab und wäscht mit wenig gekühltem Alkohol und etwas Äther nach. Aus wenig Benzol umkristallisiert erhält man farblose Prismen vom Smp. 94°. Die Ausbeute beträgt 1,3—1,4 g d. i. 80—90% der Theorie. Hat man altes, unreines Phenacylhydrazin zur Darstellung verwandt, so lassen sich die öligen Verunreinigungen leicht mit wenig Äther entfernen. — Aus Alkohol kristallisiert die Substanz in Blättchen. Sie ist in trockenem, reinen Zustand mehrere Monate beständig. In Benzol ist sie leicht löslich, ebenso in Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1135 g gaben 12,1 ccm N bei 19° und 733 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	11,77%	12,0%

Acetyl-benzalphenacylhydrazon.

$$C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle \overset{|}{OC{-}CH_3}}{N}{-}N{=}CH{-}C_6H_5$$

Übergießt man Benzalphenacylhydrazon mit Acetanhydrid, so tritt sofort Reaktion ein. Man erhält eine Verbindung, die aus Alkohol in feinen weißen Nadeln vom Smp. 163° kristallisiert. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

8,30 mg gaben 0,718 ccm N bei 22° und 742 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$		Gefunden:
N	10,0%	9,8%

Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazons.

$$C_6H_5{-}\underset{\displaystyle \overset{\|}{N{-}NH\cdot C_6H_5}}{C}{-}CH_2{-}NH{-}N{=}CH{-}C_6H_5$$

7 g reines Benzalphenacylhydrazon werden in einer Mischung von 90 ccm Alkohol und 7 ccm

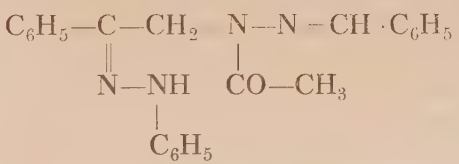
Chloroform eben bis zur Lösung erwärmt. Sowie beim Erkalten die Kristallisation einsetzt, läßt man unter Schütteln die Lösung von 3,5 g Phenylhydrazin in ebensoviel Alkohol, der man noch ½ ccm Eisessig zugesetzt hat, langsam zufließen. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in mikroskopisch kleinen Nädelchen ab, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 1 Stunde stehen. Nach dem Absaugen wäscht man mit Alkohol nach. Ausbeute bestenfalls 5—7 g. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Verdampfen des $CHCl_3$ noch eine kleine Menge Dihydrazon ab. Aus Benzol, erhält man die Substanz rein weiß in mikroskopisch feinen, verfilzten Nädelchen, die bei 187° sintern und bei 190° unter Gasentwicklung schmelzen.

Das sehr beständige Dihydrazon ist löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,0493 g gaben 7,5 ccm N bei 737 mm und 19,5°.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4$:		Gefunden:
N	17,08%	17,2%

Acetylderivat des Phenylhydrazons vom Benzalphenacylhydrazon.



Es wird erhalten aus dem Dihydrazon und Acetanhydrid indem man gelinde erwärmt. Man bekommt derbe Kristalle vom Smp. 191°. Schwer löslich in fast allen Solventien; löslich in Benzol.

8,03 mg gaben 1,072 ccm N bei 748 mm und 19°.

Berechnet für $C_{23}H_{22}ON_4$:		Gefunden:
N	15,14%	15,35%

Aus der Mutterlauge läßt sich noch das Acetylbenzalphenacylhydrazon isolieren, welches aus obiger

Acetylverbindung durch Abspaltung von Phenylhydrazin entstanden ist.

Essigsaures Phenacylhydrazin-phenylhydrazon.

$$C_6H_5—C(=N—NH—C_6H_5)—CH_2—NH—NH_2 \cdot 2\,CH_3—CO_2H$$

3 g Phenacylhydrazin werden in 5 ccm Chloroform suspendiert. Man kühlt mit Eis, gibt 2,4 g Phenylhydrazin zu (etwa 10% Überschuß) und schüttelt gut durch. Unter weiterem Schütteln gibt man noch Eisessig bis zur klaren Lösung hinzu, etwa 2 ccm, und kühlt auf — 5° ab. Nach einer Viertelstunde schüttelt man mit Petroläther wiederholt kräftig durch und sorgt dabei für gute Kühlung. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei, den man absaugt und mit Petroläther wäscht. Aus Benzol erhält man weiche verfilzte Nadeln vom Smp. 103° in einer Ausbeute von etwa 3—4 g. Die Löslichkeit in Alkohol und Chloroform ist sehr groß, merkwürdigerweise löslich in warmem Benzol und Äther, in der Kälte aber schwer, sehr schwer in Petroläther. Die Substanz ist etwas beständiger als Phenacylhydrazin; gegen wässerige Mineralsäuren ist sie sehr empfindlich; alkoholische HCl spaltet NH_3 ab. Die Analyse liefert ein Resultat, das auf das erwartete Hydrazon mit einem Gehalt von zwei Molekülen Essigsäure schließen läßt.

6,012 mg gaben 0,830 ccm N bei 17° und 732 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_4N_4$:		Gefunden:
N	15,56%	15,67%

Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt tritt Disproportionierung ein, wobei Geruch nach Essigsäure auftritt; außerdem entsteht noch NH_3 und ein braunes Harz, aus dem sich kein kristallisiertes Produkt erhalten ließ. Über der freien Flamme scheint die Zersetzung anders zu verlaufen. Hier konnte mit Hilfe der Chlorkalkprobe Anilin nachgewiesen wer-

den. Dabei entstand ebenfalls ein braunes harziges Produkt und Essigsäure.

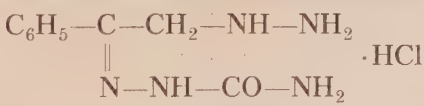
Oxalsaures Phenacylhydrazin-phenylhydrazon.

Man läßt Phenacylhydrazin in alkoholischer Suspension mit Phenylhydrazin und einigen Tropfen Eisessig unter guter Kühlung reagieren bis Lösung eingetreten, gibt Wasser zu, läßt das abgeschiedene Öl absitzen und gießt die überstehende Flüssigkeit ab. Das Öl wird in Äther gelöst und mit ätherischer Oxalsäure versetzt. Es scheidet sich augenblicklich ein weißer Niederschlag ab, den man abfiltriert und mit Äther wäscht. Aus abs. Alkohol läßt sich das Oxalat unter starken Verlusten und teilweiser Zersetzung umkristallisieren; man erhält sehr feine Nädelchen, die bei 155° unter Gelbbraunfärbung sintern und bei 215° unter Gasentwicklung schmelzen. Unlöslich in fast allen Solventien. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Beim Erwärmen in Wasser tritt Trübung und Gelbfärbung ein. Eine stimmende Analyse der Substanz war wegen der leichten Zersetzlichkeit, die sich beim Umkristallisieren bemerkbar macht, nicht zu erhalten. Dennoch sei das Analysenresultat angegeben.

3,47 mg gaben 0,539 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4 \cdot C_2O_4H_2$:		Gefunden:
N	17,0%	17,7%

Salzsaures Phenacylhydrazin-semicarbazon.



1,2 g salzsaures Semicarbazid werden in 5 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Alkohol vermischt. Man gießt auf eine Suspension von 1,5 g Phenacylhydrazin in 25 ccm Alkohol und schüttelt gut durch bis Lösung eingetreten ist. Alsbald setzt auch die Abscheidung des farblosen Reaktionsproduktes ein. Nach 4 Stunden ist die Kristal-

lisation beendet. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol und zuletzt mit Äther nach.

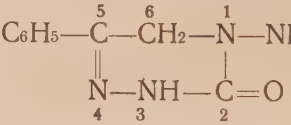
Ausbeute: 1,7 g. Es liegt ein salzsaures Salz vor, das in Alkohol sehr schwer löslich ist, ein wenig leichter in Wasser. Smp. 198° zers. Beim Erwärmen in Wasser löst es sich langsam, gleichzeitig aber auch tritt Trübung der entstandenen Lösung ein. Erwärmt man längere Zeit in 60%igem Alkohol, so zersetzt sich die Substanz unter Gelbfärbung; beim Erkalten fällt aus der Lösung ein gelber, amorpher Niederschlag. — Da die Verbindung ohne teilweise Zersetzung nicht umkristallisiert werden konnte, wurde sie in rohem Zustande der Analyse unterworfen.

5,43 mg gaben 1,352 ccm N bei 23° und 748 mm.
0,1052 g „ 0,0630 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{14}ON_5Cl$:		Gefunden:
N	28,75%	28,3%
Cl	14,59%	14,8%

Triazine.

1-Amino-2-oxo-5-phenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin.

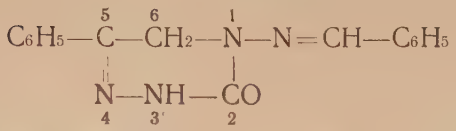


Übergießt man das salzsaure Phenacylhydrazin-semicarbazon mit 2 n NaOH und läßt etwa 4 Stunden stehen, so hat sich unter NH_3-Entwicklung eine farblose Base gebildet. (Mit konz. Ammoniak vollzieht sich die gleiche Reaktion in 24—48 Stunden.) Erst aus Alkohol oder Pyridin-Alkohol (Blättchen), dann aus Wasser (Nadeln) umkristallisiert zeigt sie den Smp. 200°. Die stark basische Verbindung bildet ein salzsaures Salz mit dem Smp. 180°. Das Triazin löst sich in wässriger Salzsäure, ziemlich schwer in Benzol, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Pyridin.

4,165 mg gaben 1,127 ccm N bei 29° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_4O$:	Gefunden:
N 29,5%	29,6%

1-Benzalamino-2-oxo-5-phenyl-tetra-hydro-1.3.4-triazin



ist das Benzalderivat der vorher beschriebenen Verbindung und wird durch Übergießen derselben mit Benzaldehyd ohne Lösungsmittel, oder in Alkohol und einem Tropfen Eisessig, erhalten. Smp. 203°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Benzol und Äther. Aus Pyridin-Alkohol umkristallisiert bekommt man derbe Prismen, die ein Mol Kristallalkohol enthalten. An der Luft verwittern die Kristalle nur langsam.

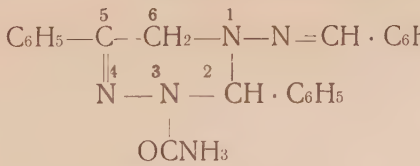
6,95 mg gaben 1,058 ccm N bei 742 mm und 16°.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O \cdot C_2H_5OH$:	Gefunden:
17,3%	17,55%

1,928 mg gaben 0,349 ccm N bei 726 mm und 20,5°. (Im Toluolbad calcinierte Substanz.)

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O$:	Gefunden:
20,13%	20,1%

1-Benzalamine-2,5-diphenyl-3-carbamino-tetrahydro-triazin.



Das salzsaure Phenacylhydrazin-semicabazon reagiert mit Benzaldehyd in 70—80%igem Alkohol sehr träge. Man läßt entweder über Nacht stehen, oder man erwärmt vorsichtig auf 40—50°, filtriert nach ein bis zwei Stunden eine Probe ab und untersucht, ob sie halogenfrei geworden ist.

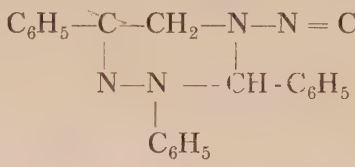
Wenn das der Fall ist, saugt man den ganzen Niederschlag ab und wäscht mit Alkohol. Aus Pyridin-Alkohol umkristallisiert zeigt die Verbindung den Smp. 205/6°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol und Äther.

I: 8,07 mg gaben 1,280 ccm N bei 738 mm und 18°.

II: 7,27 mg gaben 1,176 ccm N bei 730 mm und 17°.

Berechnet für $C_{23}H_{21}ON_5$:		Gefunden:
N	18,3%	I: 18,1% II: 18,3%

1-Benzalamino-2.3.5-triphenyl-tetrahydro-1.3.4.-triazin.

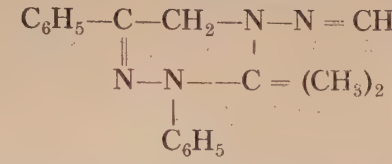


3,0 g des Phenylhydrazons vom Benzalphenacylhydrazon werden in 30 ccm Alkohol suspendiert und mit 1,1 g Benzaldehyd und 3 Tropfen 6%iger alkoholischer Salzsäure versetzt 1 Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Während des Prozesses tritt zwar nur teilweise Lösung ein, jedoch findet vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials statt. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit wenig Alkohol und Äther. Aus Ligroin erhält man feine, farblose Nädelchen, die bei 156° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 85 bis 90% der Theorie, 3,2—3,5 g. Die sehr beständige Substanz löst sich leicht in Benzol und Eisessig, leicht in Essigäther, Aceton, Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Ligroin, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1073 g gaben 12,9 ccm N bei 744 mm und 20°.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_4$:		Gefunden:
N	13,48%	13,7%

1-Benzalamino-2-dimethyl-3.5-diphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin.

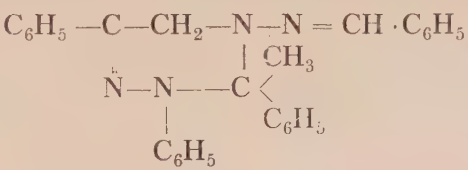


0,5 g des Phenylhydrazons von Benzalphenacylhydrazon werden in 8 ccm Aceton suspendiert. Man versetzt mit 1 Tropfen alkoholischer Salzsäure. Es setzt träge Reaktion ein, die man durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Nach erfolgter Lösung scheiden sich beim Erkalten weiße Kristalldrusen ab. Aus Pyridin-Alkohol erhält man Nädelchen vom Smp. 176°. Leicht löslich in Pyridin und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. Ausbeute 0,4 g.

0,093 g gaben 12,6 ccm N bei 731 mm und 19°.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_4$:		Gefunden:
N	15,2%	15,25%

1-Benzalamino-2-methyl-2.3.5-triphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin.



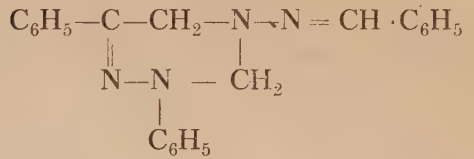
0,5 g des Phenylhydrazons vom Benzalphenacylhydrazon werden in 15 ccm Alkohol suspendiert und mit 4 Tropfen Acetophenon (0,2 g) versetzt. Auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure tritt in der Kälte nur sehr träge Reaktion ein; beim Erwärmen auf Siedetemperatur geht das Dihydrazon langsam in Lösung. Man läßt erkalten und gibt, falls das Triazin nicht auskristallisiert, Wasser zu. Nach dem Absaugen wäscht man mit Alkohol nach und kristallisiert aus Benzol-Petroläther um. Farblose Nadeln vom Smp. 153,4°. Leicht löslich in Benzol,

Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, äußerst schwer in Ligroin und Petroläther.

0,1091 g gaben 12,8 ccm N bei 728 mm und 19°.

Berechnet für $C_{29}H_{26}N_4$:		Gefunden:
N	13,0%	13,1%

1-Benzalamino-3.5-diphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin

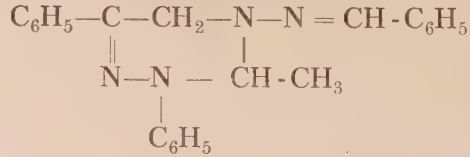


Nach zweistündigem Erhitzen der Suspension von 1 g des Phenylhydrazons vom Benzalphenacylhydrazon in 10 ccm Alkohol mit überschüssiger 40%iger Formalinlösung bei Anwesenheit von alkoholischer Salzsäure ist das Ausgangsmaterial vollständig zu kleinen, verfilzten Nadeln umgesetzt. Nach dem Erkalten saugt man ab und kristallisiert aus Chloroform-Methylalkohol um. Man erhält weiße verfilzte Nadeln vom Smp. 163°. Die Ausbeute beträgt 97% der Theorie. Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Dioxan, schwer in Äthylalkohol und Methylalkohol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

6,38 mg gaben 0,916 ccm N bei 736 mm und 14,5°.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_4$:		Gefunden:
N	16,48%	16,5%

1-Benzalamino-2-methyl-3.5-diphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin



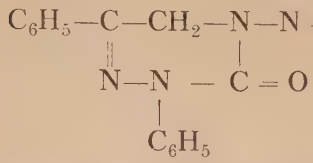
Es ist das analoge Produkt mit Acetaldehyd und fällt in etwa 90%iger Ausbeute unter den gleichen Bedingungen an. Leicht löslich in Benzol,

ziemlich schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. Smp. 126°.

11,69 mg gaben 1,628 ccm N bei 744 mm und 23°.

Berechnet für $C_{23}H_{22}N_4$:		Gefunden:
N	15,8%	15,7%

1-Benzalamino-2-oxo-3.5-diphenyl-tetrahydro 1. 3. 4-triazin

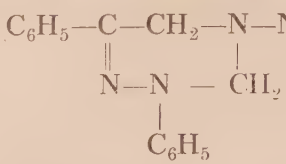


Man suspendiert 3,28 g des Phenylhydrazons vom Benzalphenacylhydrazon in etwas Benzol und fügt 5 ccm 20%iger benzolischer Phosgenlösung hinzu. Es tritt mäßig rasche Reaktion ein, wobei sich Drusen von feinen Nädelchen abscheiden. Die Ausbeute beträgt nur 50%. Läßt man die Reaktionsflüssigkeit zu lange stehen, so entstehen reichlich Schmieren, während die Ausbeute dabei sinkt. Die farblose Substanz schmilzt bei 199°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

5,53 mg gaben 0,750 ccm N bei 744 mm und 19°.

Berechnet für $C_{22}H_{18}ON_4$:		Gefunden:
N	15,8%	15,55%

3.5-Diphenyl-1-amino-tetrahydro-1.3.4-triazin



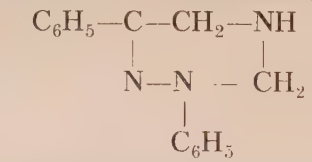
3 g des aus Formaldehyd und dem Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazons dargestellten Triazins (1-Benzalamino-3.5-diphenyl-tetrahydro-1.4.3-triazin) werden in 25 ccm Alkohol suspendiert. Dazu fügt man die Lösung von 2,5 g

Phenylhydrazin (2,6facher Überschuß) in 5ccm Alkohol und 3 Tropfen Eisessig. Man erhitzt bis zur Lösung, darauf noch weitere 10 Minuten. Nach dem Erkalten drückt man die beiden Reaktionsprodukte, das N-Aminotriazin und das Benzalphenylhydrazon mit Wasser aus der Flüssigkeit heraus und saugt ab. Nun digeriert man den Niederschlag kalt mit etwa 10ccm 40—50%iger Essigsäure, worin sich das Triazin leicht löst und saugt vom Phenylhydrazon ab. Das Filtrat versetzt man bis zur dauernden Trübung mit Ammoniak, sodann mit viel Wasser und nun wieder mit Ammoniak bis die Flüssigkeit dauernd darnach riecht. Man saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Die Ausbeute beträgt 2g d. i. 90% der Theorie. Aus wenig Benzol oder Toluol umkristallisiert zeigt sie den Schmelzpunkt 130°. Die Verbindung ist sehr beständig und verträgt die Behandlung in siedenden Solventien gut. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Toluol, schwer in Petroläther und Wasser.

5,64mg gaben 1,104ccm N bei 726mm und 17°.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$:	Gefunden:
N 22,2%	22,1%

3.5-Diphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin (s. auch S. 32).



0,5g des vorstehenden N-Amino-triazins werden in etwa 5ccm kalter 50%iger Essigsäure gelöst. Man kühlt mit Eis und läßt 2ccm einer 1n$NaNO_2$-Lösung (1 Mol) unter Umschwenken zutropfen. Es scheidet sich eine schwammige, von Blasen durchsetzte, gelbliche Masse ab, die bald fest wird. Nach etwa ½stündigem Stehen gibt man Ammoniak zu um die Fällung zu vervollständigen. Aus Benzol wiederholt umkristallisiert erhält man schließlich farblose Blättchen, oder feine, zu Drusen angeordnete Nadeln. Smp. 162°. Ausbeute 0,2g. Löslich in

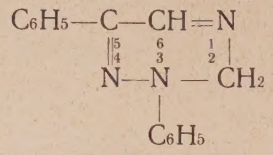
Benzol, leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

5,94 mg gaben 0,951 ccm N bei 730 mm und 20°.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3$:		Gefunden:
N	17,72%	17,9%

Das salzsaure Salz der Base schmilzt bei 190° zers. und erleidet in wässriger Lösung keine Hydrolyse.

3.5-Diphenyl-Dihydro-1.3.4-triazin.



(Diese und die folgende Strukturformel mögen als wahrscheinlich gelten.)

I. Darstellung aus der Benzalaminoverbindung. 2 g des aus Formaldehyd und dem Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazons dargestellten Triazins (S. 28) werden mit je 10 ccm Alkohol und 4n wässeriger Salzsäure übergossen und am Rückflußkühler möglichst rasch bis zur klaren roten Lösung erhitzt. Sofort darauf bläst man einen kräftigen Strom Wasserdampf durch die Lösung bis kein Benzaldehyd mehr übergeht und filtriert noch heiß von den braunroten Schmieren ab. Beim Erkalten scheiden sich prachtvoll rote Nadeln ab. Ausbeute 0,5 g. Wegen der geringen Beständigkeit der Substanz in der Wärme muß man auf möglichst rasches Arbeiten bedacht sein. Dieses salzsaure Salz läßt sich bei einiger Vorsicht aus verdünnter wässeriger Salzsäure umkristallisieren. Smp. 149—151°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

II. Darstellung aus der N-Aminoverbindung. 1 g der auf Seite 29/30 beschriebenen N-Aminotriazinbase löst man in möglichst wenig Alkohol und versetzt mit 30 ccm heißer 2n wässeriger Salzsäure. Es entsteht eine intensiv rot gefärbte

Lösung, die beim Erkalten die oben erwähnten leuchtend roten Nadeln vom Smp. 149—151° abscheidet. Ausbeute 1 g. Auch bei dieser Methode empfiehlt es sich sehr rasch zu arbeiten.

0,1427 g gaben 0,0753 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3Cl$:		Gefunden:
N	13,1%	13,5%

Gibt man zur nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung des reinen Salzes reichlich Wasser, so tritt praktisch vollständige Hydrolyse ein und die freie Base scheidet sich in feinen, zu Sternchen angeordneten gelben Nädelchen ab. Smp. 94°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

7,334 mg gaben 1,155 ccm N bei 734 mm und 19°.

0,0574 g gaben 0,1604 g CO_2 und 0,0305 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:		Gefunden:
N	17,88%	17,8%
C	76,56%	76,2%
H	5,57%	5,95%

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0796 g gaben in 9,86 g Benzol 0,176° Gefrierpunktsdepression.

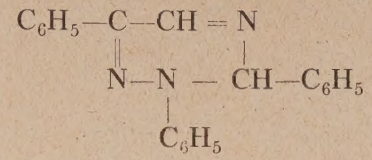
Berechnet: 235,1. Gefunden: 235,5.

Zur Hydrierung der eben beschriebenen Verbindung versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes in Eisessig unter Eiskühlung so lange mit Zinkstaub bis Entfärbung eingetreten ist. Nach dem Filtrieren gießt man in Wasser, und versetzt mit Ammoniak zur Fällung der Hauptmenge. Die abgeschiedene Base wird aus Alkohol, dann aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Smp. 162°. Es ist 3.5-Diphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin entstanden (s. S. 30).

0,0892 g gaben 0,2472 g CO_2 und 0,053 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3$:		Gefunden:
C	75,95%	75,6%
H	6,37%	6,65%

2.3.5-Triphenyl-Dihydro-1.3.4-Triazin.



1 g 1-Benzalamino-2.3.5-triphenyl-tetrahydro-1.3.4-triazin (s. S. 26) übergießt man mit 5 ccm alkoholischer 12%iger Salzsäure. Es geht bei öfterem Umschütteln langsam in Lösung, wobei sich diese tiefrot färbt. Nach einigen Stunden haben sich, sofern der Zutritt von feuchter Luft peinlich vermieden wurde, rote Nadeln und Salmiak abgeschieden. Die Trennung vom NH_4Cl gelingt mit $^1/_2$ normaler wässriger Salzsäure, worin das rote Salz schwer löslich ist, ohne jedoch hydrolytisch gespalten zu werden. Durch Lösen in möglichst wenig Alkohol und Zugabe von verdünnter Salzsäure läßt es sich umkristallisieren. Versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Wasser, so erhält man die freie Base, die aus Alkohol oder Benzol-Petroläther in gelben Blättchen kristallisiert. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Smp. 164°.

3,36 mg gaben 0,392 ccm N bei 730 mm und 15°.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$:		Gefunden:
N	13,5%	13,3%

Aus der Mutterlauge des roten Salzes scheidet sich auf Zusatz von abs. Äther noch ein farbloses Salz vom Smp. 253° ab, dessen Base bei 223° schmilzt. Der geringen Menge wegen mußte jedoch von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Professor Dr. M. Busch für seine ständige Mühe um das Zustandekommen und Gelingen dieser Arbeit, sowie für die vielen liebenswürdigen Ratschläge herzlichst zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Karlhugo Küspert, wurde am 1. September 1904 als Sohn des damaligen Reallehrers und nunmehr verstorbenen Oberstudiendirektors Dr. Franz Küspert und seiner Ehefrau Helene, geb. Hartmann, zu Nürnberg geboren, bin evangelischer Konfession und besitze die bayerische Staatsangehörigkeit. Ich besuchte die Oberrealschule meiner Vaterstadt die ich 1923 absolvierte. Nachdem ich ein Jahr lang als Volontär im kaufmännischen Leben gestanden war, bezog ich im Sommer-Semester 1924 die Universität Erlangen, im Winter-Semester 1926/27 die Universität München, im Sommer-Semester 1927 die Technische Hochschule in Danzig, um alsdann meine Studien wieder in Erlangen zu beenden. Seit Oktober 1929 bekleide ich die Stelle eines Privatassistenten bei Herrn Geh. Rat Prof. Dr. M. Busch.